

Investigation of Properties of Rare- Earth Elements Oxides as Gate Dielectric

A. Bahari¹
R. Gholipur²

Received: 2012.02.25

Accepted: 2012.07.02

Abstract

The zirconium-doped lanthanum oxide nanocrystallites were prepared by a sol-gel method. In this work, the specified amounts of lanthanum nitrate hexahydrate, zirconium propoxide, acetic acid and 2-methoxy ethanol were dissolved and the obtained nanocrystallites were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. For measuring dielectric constant and electrical properties, tablets of zirconium-doped lanthanum oxide nanocrystallites were made and to study the optical properties of UV-Vis spectra were used. An optical band-gap of 3.92 eV has been measured from the transmittance spectroscopy experiments when the quantity of Zr in the oxide nanocrystallites has been 50% with annealing temperature 700 °C. The obtained size of nanoparticles by using X-powder is about 30 nm. Investigation was revealed that with doped zirconium occurs a surface structure homogeneous that leading to reducing leakage current.

Keywords: Nano structure, Gate dielectric and Sol-Gel method.

1. Associate Professor, Department of Physics, University of Mazandaran

2. Ph.D. Student, University of Mazandaran; gholipur_reza@yahoo.com

مجله فیزیک کاربردی دانشگاه الزهراء (س)

شماره ۲، بهار و تابستان ۱۳۹۱

بررسی خواص اکسیدهای عناصر کمیاب حاکی به عنوان گیت دی الکتریک

علی بهاری^۱

رضا قلی پور^۲

تاریخ دریافت ۱۳۹۰/۱۲/۷

تاریخ تصویب: ۱۳۹۱/۴/۱۱

چکیده

نانو ساختارهای اکسید لانتان تزریق شده با زیرکونیوم به روش سُل - ژل تهیه شدند. در این کار، مقادیر مشخصی از نیترات لانتان، پروپکساید زیرکونیوم، اسیداستیک و متاکسی اتانول با هم حل شده و نانوبلورک‌های به دست آمده با تکنیک‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شدند. برای بررسی خواص الکتریکی و اندازه‌گیری ثابت دی‌الکتریک، قرصی از نانو بلورک‌های اکسید لانتان

^۱ دانشیار، عضو هیئت علمی دانشگاه مازندران - گروه فیزیک

^۲ دانشجوی دکتری فیزیک حالت جامد دانشگاه مازندران، gholipur_reza@yahoo.com

تزریق شده با زیرکونیوم ساخته و برای بررسی خواص اپتیکی از طیف *UV-Vis* استفاده شد. اندازه ذرات نانو به کمک روش *X-powder* در حدود ۳۰ نانومتر به دست آمده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که با تزریق زیرکونیوم یک ساختار سطحی همگن پدید می‌آید که منجر به کاهش جریان نشتی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نانو ساختار، گیت دی الکتریک و

روش سل-ژل.

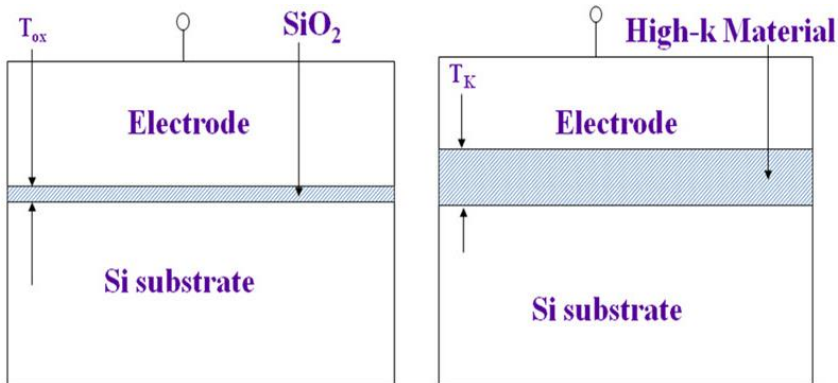
۱. مقدمه

امروزه صنعت الکترونیک ترانزیستورهایی با اندازه ۱۰۰ نانومتر تولید می‌کند، که با توجه به قانون مور پیش بینی می‌شود در آینده اندازه آن‌ها به کمتر از ۵۰ نانومتر برسد [۱-۳]. کاهش مداوم قطعات ترانزیستورهای اثر میدانی فلز-اکسید-نیم‌رسانا^۱ (MOSFET) باعث به وجود آمدن مشکلاتی در کارایی آن‌ها می‌شود. ضخامت اکسید موثر^۲ (EOT) گیت SiO_2 کمتر از یک نانومتر است که باعث نفوذ اتم‌های سبک، جریان نشتی و اثر تونل زنی از میان گیت دی الکتریک می‌شود [۴-۸].

$$\text{EOT} = T_{\text{OX}} = T_{\text{K}} \times \frac{3.9}{K} \quad (1)$$

ثابت دی الکتریک SiO_2 برابر ۳/۹ و ثابت دی الکتریک ماده جایگزینی K است. EOT و T_{K} به خوبی در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.

1. Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
2. Effective Oxide Thickness



شکل ۱: ضخامت گیت SiO₂ و ماده با ثابت K.

با بهبود خواص دی الکتریک در MOSFET می توان با بالا بردن ظرفیت دی الکتریک باعث کاهش جریان نشتی شد [۹].

دما نیز با تأثیر گذاری در کارایی گیت های دی الکتریک می تواند نقش مهمی داشته باشد. گیت SiO₂ در MOSFET در حین کار در دماهای بالا بلور می شود که باعث ایجاد جریان نشتی از میان دانه های بلوری می شود [۱۰-۱۲].

برای جایگزینی گیت SiO₂، دی الکتریک هایی با ثابت دی الکتریک بالا پیشنهاد شده اند که با توجه به مدل نفوذ پول-فرنکل^۱ باعث کاهش جریان نشتی طبق رابطه زیر می شود [۱۳]:

$$J = AT^2 \exp \frac{1}{kT} \left[\left(\frac{57.7 eV}{\epsilon_1 d} \right)^{1/2} - \phi_t \right] \quad (2)$$

که ϵ_1 ثابت دی الکتریک، d فاصله بین الکترودها بر حسب آنگستروم، ϕ_t پتانسیل تله و A ثابت ریچاردسون^۲ که مقدار آن برابر $120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$ است.

1. Poole-Frenkel emission model
2. Richardson constant

در حال حاضر مواد با ثابت دی الکتریک بالایی همچون ZrO_2 ، Dy_2O_3 ، Y_2O_3 و HfO_2 به عنوان گیت دی الکتریک بررسی شده‌اند [۱۴-۱۵]. در این راستا گیت نانو ساختارهای $Zr_xLa_{1-x}O_y$ به عنوان یک گیت دی الکتریک با ثابت دی الکتریک بالا (۲۲~۳۰)، گاف انرژی پهن ($\sim 6\text{ eV}$) و داشتن دمای بلوری بالا، می‌تواند با Si پایداری خوبی داشته باشد که در تولیدات آینده فلز-اکسید-نیم‌رسانای تکمیلی^۱ (CMOS) نقش بسزایی دارد [۱۶-۱۷].

۲. روش تهیه

ابتدا مقادیر مشخصی از نیترا لانتان (۱۵ گرم) و اسید استیک (۲۰ میلی لیتر) را در یک بشر و مقادیر مشخصی از پروپکساید زیرکونیوم (۵/۶ گرم) و متاکسی اتانول (۱۰ میلی لیتر) را در بشری دیگر، ترکیب می‌کنیم و پس از قرار دادن تحت چرخش شدید به مدت ۱ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، دو محلول را با هم مخلوط می‌کنیم. سپس محلول نهایی را به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق تحت چرخش شدید قرار می‌دهیم. ژل مایل به زرد رنگ به دست آمده را در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک می‌کنیم و سرانجام ماده به دست آمده را در هاون می‌ساییم تا به صورت پودر در آید. پودر به دست آمده را می‌توان در دمای ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد پخت داد و نتیجه را بررسی کرد. در پژوهش ما تعیین ساختار بلوری با طیف XRD انجام شد. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مورفولوژی نانو ساختارها بررسی شدند. طیف جذبی در گستره طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر ثبت و ثابت دی الکتریک آن به کمک دستگاه GPS به دست آمد. طیف های XRD با (2000) GBC-MMA007 و تصاویر SEM و TEM به ترتیب با PHILIPS XL30 و CM10 PHILIPS و تصویر AFM نیز با LIQUID FLEX AFM گرفته شده است.

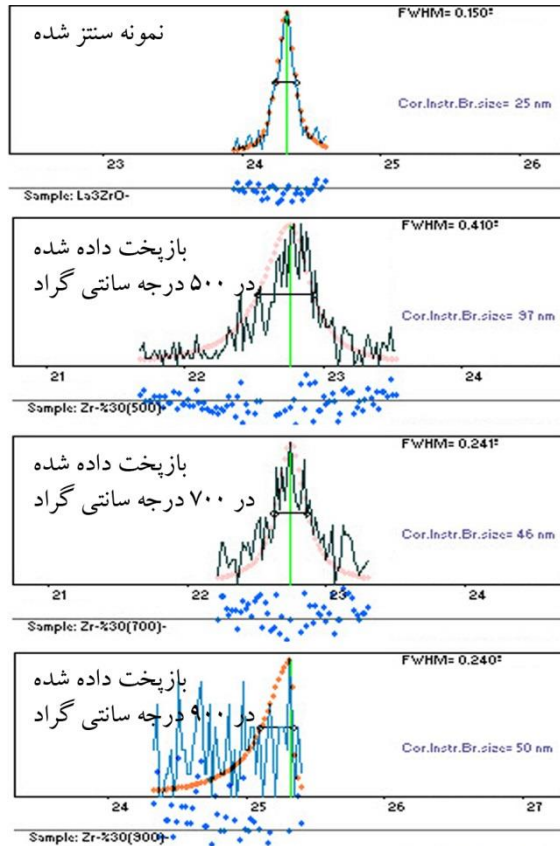
۳. نتایج حاصل و بحث

برای تهیه نانوبلورک‌های اکسید لانتان تزریق شده با زیر کونیوم می‌توان از روش‌های مختلفی استفاده کرد. برای بازپخت این ترکیب به دماهای بالا نیاز داریم که باعث تغییر در چیدمان ترکیب می‌شود. هنگامی که دما بالا می‌رود دانه‌های بلوری کوچک به سمت توده‌ای شدن پیش می‌رود. اندازه نانوبلورک‌ها با نرم افزار X-powder (شکل ۲) تعیین می‌شود [۳۷(۵۰۰ °C)، ۴۶(۷۰۰ °C)، ۵۰(۹۰۰ °C) نانومتر]. اندازه نانو بلورک‌ها با فرمول دبای-شرر^۱ نیز به دست می‌آید:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

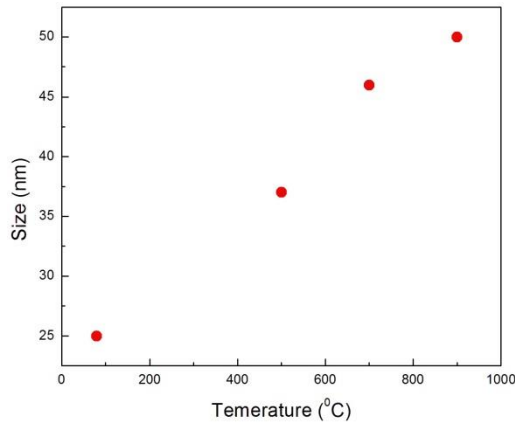
D اندازه نانو بلورک، λ طول موج مربوط به دستگاه XRD، β کمیت پهنا در نصف ماکزیمم ارتفاع^۲ (FWHM) و θ زاویه‌ای است که پرتوهای بازتابیده شده با سطح جسم می‌سازند.

1. Debye-Scherrer formula
2. Full Width at Half Maximum



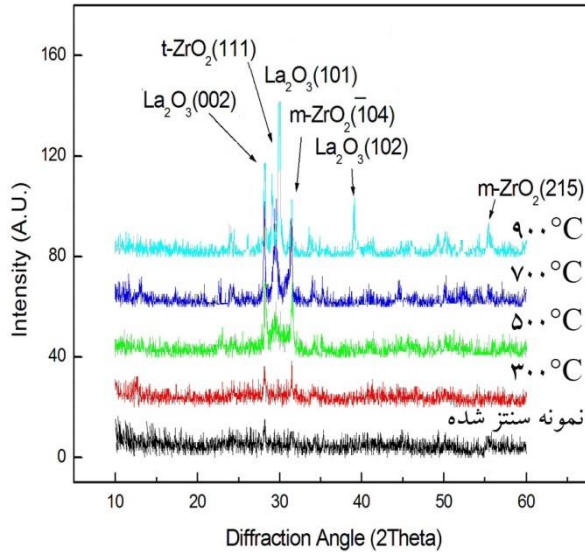
شکل ۲: اندازه نانو ذرات به دست آمده در دماهای (۳۷ نانومتر)، (۴۶ نانومتر) و (۷۰۰ و (۵۰ نانومتر) ۹۰۰ درجه سانتی گراد و نمونه سنتز شده (۲۵ نانومتر).

انرژی یون‌ها در شبکه نانو ساختاری با افزایش دما بالا می‌رود که باعث تشکیل ساختارهای بزرگتر می‌شود. شکل ۳ افزایش اندازه نانو ذرات با دما را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، منحنی رشد نانو بلورک‌ها یک شیب صعودی دارد.



شکل ۳: اندازه نانو ذرات بر حسب دما.

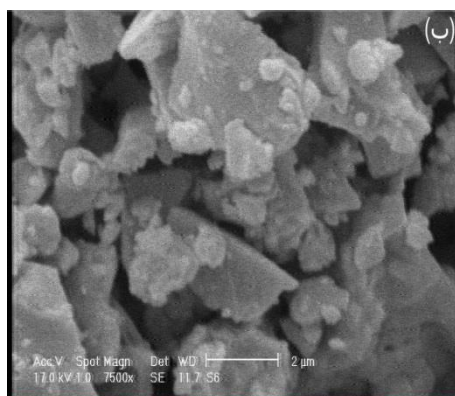
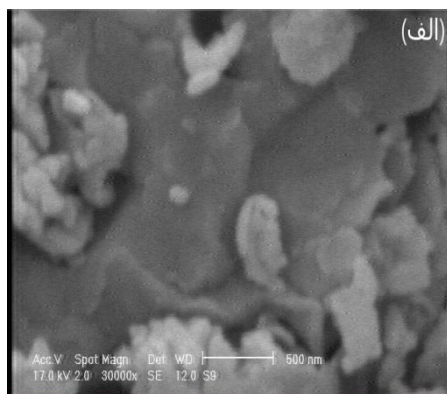
شکل ۴ طیف‌های XRD اکسید لانتان تزریق شده با زیرکونیوم مربوط به نمونه سنتز شده و باز پخت داده شده در دماهای ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، طیف مربوط به نمونه سنتز شده قله شاخصی را نشان نمی‌دهد و ژل در حالت آمورف تشکیل می‌شود. زمانی که دما تا ۳۰۰ درجه افزایش می‌یابد شدت قله‌ها تغییر محسوسی نمی‌کند. در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد دو فاز مربوط به اکسید لانتان و تک میلی زیرکونیوم در حال تشکیل هستند. در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد شدت این دو قله زیاد می‌شود اما در زاویه‌های دیگر، هنوز شاهد تشکیل قابل ملاحظه فازی نیستیم که نشان می‌دهد دمای بلوری ماده افزایش یافته است، همچنانکه پیشتر نیز گفته شد.



شکل ۴: طیف‌های XRD اکسید لانتان تزریق شده با زیرکونیوم مربوط به ژل خشک شده و پخت داده شده در دماهای ۳۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد.

در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد شاهد رشد چشمگیر فازها هستیم. با افزایش دما پهنای قله‌ها کم و تیزتر می‌شود که نشان می‌دهد اندازه نانو بلورک افزایش یافته است. با توجه به شکل، رشد بلورهای ZrO₂ در فازهای چهار وجهی^۱ و تک میلی^۲ قابل توجه است. شکل ۵ (الف و ب) تصاویر SEM از نانوبلورک‌های اکسید لانتان تزریق شده با زیرکونیوم را نشان می‌دهد.

1. Tetragonal
2. Monoclinic

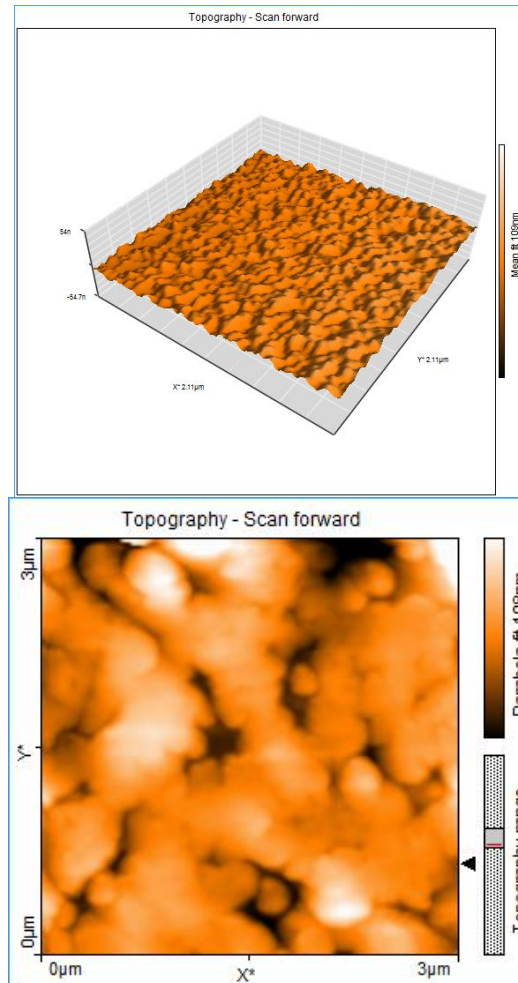


شکل ۵: تصاویر SEM از نانوبلورک های اکسید لانتان تزریق شده با زیر کونیوم

(الف) نمونه سنتز شده

(ب) نمونه باز پخت داده شده در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد.

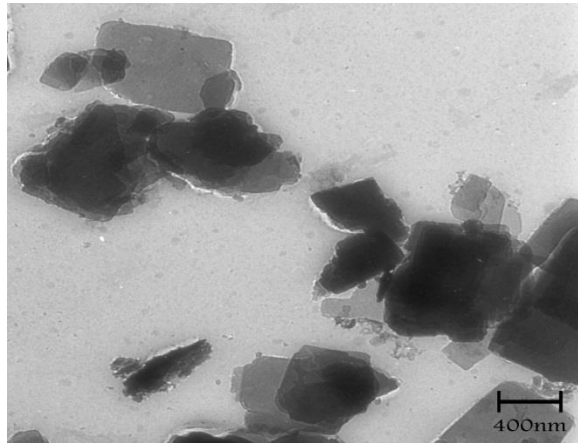
روی سطح شکل (الف) دانه بلوری کمتری تشکیل شده است که در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد این بلورک ها به مراتب بیشتر می شود (شکل (ب)). در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد بلورک ها به شکل های متفاوت دیده می شوند. با توجه به شکل ۵ (الف)، چون سطح، دانه های بلوری کمتری دارد می تواند به منظور جلوگیری از جریان نشتی مفید باشد.



شکل ۶: تصاویر ۲ و ۳ بعدی AFM از نانوبلورک‌های اکسید لانتان تزریق شده با زیر کونیوم در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد.

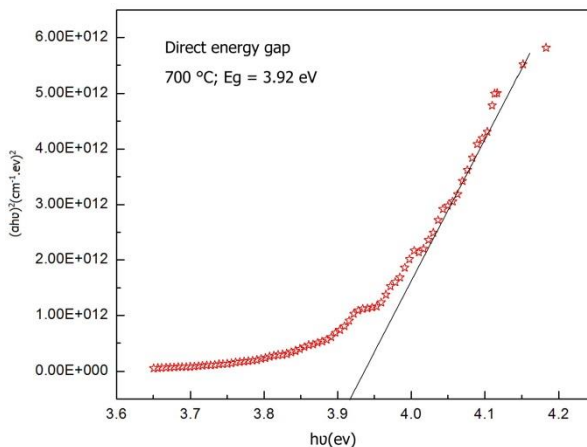
شکل ۶ تصویر AFM از نانوبلورک‌های اکسید لانتان تزریق شده با زیر کونیوم در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد، با ارتفاع‌های مختلف را نشان می‌دهد. همچنانکه شکل نشان می‌دهد وجود فضاهای خالی بین قله‌ها قابل توجه است و رشد بلوری نیز اتفاق افتاده است. شکل ۷ تصویر TEM از نانوبلورک‌های اکسید لانتان تزریق شده با زیر کونیوم را نشان

می دهد. از این شکل نیز پیدا است که با افزایش دما حالت آمورف کاهش یافته و وضوح نانوبلورک ها بیشتر می شود و همچنین تعداد آن ها نیز رو به افزایش است



شکل ۷: تصویر TEM از نانوبلورک های اکسید لانتان تزریق شده با زیرکونیوم.

خواص اپتیکی نانوبلورک های اکسید لانتان تزریق شده با زیرکونیوم با استفاده از طیف UV-Vis بدست می آید. نانوبلورک های اکسید لانتان تزریق شده با زیرکونیوم دارای گاف مستقیم ۳/۹۲ الکترون ولت است (شکل ۸) که نشان می دهد با افزایش دما گاف انرژی کاهش یافته است.



شکل ۸: نمودار برای محاسبه گاف انرژی مستقیم.

برای به دست آوردن گاف انرژی از فرمول تاووک^۱ استفاده شده است، که به صورت زیر نوشته می شود:

$$(\alpha h\nu)^n = c(h\nu - E_g) \quad (4)$$

که در آن α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی، c ثابت و E_g گاف انرژی است و برای گذارهای مستقیم n برابر ۲ است. α نیز با رابطه زیر مشخص می شود:

$$\alpha = 2.303 \times \frac{A}{d} \quad (5)$$

که d قطر نانو بلورک و A جذب نانو بلورک های به دست آمده از طیف جذبی است. برای بررسی خواص الکتریکی، قرصی از نانو بلورک های اکسید لانتان تزریق شده با زیرکونیوم ساخته شد. با استفاده از دستگاه GPS ظرفیت آن اندازه گیری شد و با رابطه زیر ثابت دی الکتریک آن به دست آمد:

$$K = \frac{d \times C}{A \epsilon_0} \quad (6)$$

که در آن d ضخامت قرص، C ظرفیت خازن، A مساحت سطح قرص و ϵ_0 گذردهی الکتریکی خلا است. جدول ۱ مقدار ثابت دی الکتریک برای دو نمونه سنتز شده و باز پخت داده شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد.

جدول ۱: مقادیر ثابت دی الکتریک.

Sample	k
As-prepared	۳۰/۳۲
۵۰۰°C	۷۴/۶۱

۴. نتیجه گیری

۱. به منظور جلوگیری از جریان نشتی، اثر تونلی و نفوذ بور، اکسید لانتان تزریق شده با زیر کونیوم با ثابت دی الکتریک بالا می تواند جایگزین مناسبی برای اکسید سیلیسیم در ترانزیستور باشد.
۲. طیف XRD نشان می دهد که نانو بلورک های اکسید لانتان تزریق شده با زیر کونیوم در حالت ژل خشک شده، در دمای ۳۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد آمورف هستند و با افزایش دمای پخت اندازه نانو بلورک ها افزایش می یابد که می توان این ویژگی را از تصویرهای مربوط به میکروسکوپ های الکترونی نیز مشاهده کرد.
- به خاطر شرایط زیر، کاهش بیشتر اندازه نانو ساختارهای گیت اکسید، می تواند به عنوان یک مزیت در تولید قطعات ماسفت در آینده محسوب شود.
۳. دمای بلوری: با کاهش بیشتر اندازه نانو ساختارها، نسبت سطح به حجم افزایش می یابد، و نانو ساختار آمورف برای تشکیل یک نانو ساختار بلوری، نیازمند یک دمای بلوری بالا نسبت به حالتی است که اندازه نانو ساختارها بیشتر است.
۴. ثابت دی الکتریک: با افزایش مساحت سطح، می توان از میدان های الکتریکی حاشیه ای در گیت ترانزیستور جلوگیری کرد که این به نوبه خود باعث قوی تر شدن و هم سو شدن میدان الکتریکی درون گیت می شود و باعث می شود قسمت عمده ای از جریان نشتی نیز کاهش یابد.
۵. مرز دانه ها: کاهش اندازه، عبور جریان از میان مرز دانه ها را کاهش می دهد.
۶. لایه میانی: با کاهش اندازه، می توان از حفره هایی که در لایه نمونه تشکیل می - شود، جلوگیری کرد که این کار می تواند باعث عدم تشکیل لایه میانی SiO_2 شود.

۵. منابع

- [1] T Bieniek, A Wojtkiewicz, L Lukasiak, R B Beck, Biochem. Soc. Trans., **29** (2001) 702.
- [2] P Morgen, A Bahari, U Robenhagen, J Anderson, K Pedersen, M G Rao, Z S Li, J. Vac. Technol., A **23** (2005) 201.
- [3] A Bahari, P Morgen, Z S Li, Surf. Sci., **602** (2008) 2315.
- [4] A Bahari, P Morgen, K Pedersen, Z S Li, J. Phys. Conf., **86** (2007) 012019.
- [5] P R Giri, Int. J. Theor. Phys., **47** (2008) 1776.
- [6] J Appenzeller, E Joselevich, W Hoenlein, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [7] D K Schroder, John Wiley & Sons, 2006.
- [8] B E Park, K Takahashi, H Ishiwara, J. Korean Phys. Soc., **46** (2005) 346.
- [9] H D Xiong, D Heh, M Gurfinkel, Q Li, Y Shapira, C Richter, G Bersuker, R Choi, J S Suehle, Microelectronic Engineering, **84** (2007) 2230–2234.
- [10] G D Wilka, R M Wallaceb, J M Anthony, J. Appl. Phys., **89** (2001) 5243–5275.
- [11] D Spassov, E Atanassova, G Beshkov, Microelectronics Journal, **31** (2000) 653–661.
- [12] K L Chopra, Mc Graw-Hill, New York, (1969) 506.
- [13] S H Jeonga, I S Baea, Y S Shina, S B Leea, H T Kwakb, J H Booa, Thin Solid Films, **475** (2005) 354–358.
- [14] H Shimizu, K Asayama, N Kawai, T Nishide, Jpn. J. Appl. Phys., **43** (2004) 6992–6993.

[15] C Zhao, T Witters, B Brijs, H Bender, O Richard, M Caymax, T Heeg, J Schubert, V Afanas'ev, A Stesmans, D G Schlom, Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 132903.

[16] X Yu, C Zhu, M F Li, A Chin, A Y W D Du Wang, D L Kwong, Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 2893–2895.

[17] Y Yamamoto, K Kita, K Kyuno, A Toriumi, Appl. Phys. Lett, **89** (2006) 032903-3.